Inconel625 熔敷金属中 δ 相的形核与粗化机理*

邱新杰 1) 邢希学 1) 王宝森 2)

1) 天津大学天津市现代连接技术重点实验室，天津 300072

2) 宝山钢铁股份有限公司宝钢研究院，上海 201900

摘 要 利用扫描电镜（SEM）和透射电镜（TEM）研究了 Inconel625 熔敷金属中 δ 相的形成机理，并揭示了焊后热处理（PWHT）过程中 δ 相粗化的内在规律. 结果表明，经 850 ℃焊后热处理的 Inconel625 熔敷金属中大量析出的针条状 δ 相呈网格状分布在基体 γ 相中，且其附近出现了贫 γ'' 相区域. δ 相的形成是一个类贝氏体转变的固态相变过程，其晶核是在 γ'' 相密排面的层错上通过切变方式形成的. 同时，δ 相的粗化行为是扩散控制的长大过程. 保温时间较短时，实际 δ 相颗粒的平均尺寸符合 LSW 理论，随着保温时间的延长，δ 相的高密度、不同向析出特征使得其实际尺寸偏离了经典 LSW 理论的预测值.

关键词 Inconel625 熔敷金属；焊后热处理；δ 相；形核；粗化

中图法分类号 TG401 文献标识码 A 文章编号 0412—1961(200×)×—××—×

NUCLEATION AND COARSENING MECHANISM OF δ PHASE IN INCONEL625 DEPOSITED METAL

DI Xinjie, XING Xixue

Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology Tianjin University, Tianjin 300072

WANG Baosen

Baosteel Research Institute, Baoshan Iron &Steel Co., Ltd., Shanghai 201900

Correspondent: DI Xinjie, associate professor, Tel:022-27405889, E-mail: dixinjie@tju.edu.cn

Supported by Tianjin Natural Science Foundation (No.11JCYBJC06000) and the Key Project of Tianjin Municipal Science and Technology Support Program (No.11ZCGYSF00100)

Manuscript received 200*—**—**, in revised form 200*—**—**

ABSTRACT Using Inconel625 wire to weld high yield strength steels or stainless steels that commonly used in nuclear power plant components and gas turbines can significantly improve high temperature mechanical properties and corrosion resistance of weld structure. However, toughness, fatigue strength and creep rupture strength of weld would decline obviously because of the precipitation of δ phase during service at elevated temperatures for a long time. This paper aims to investigate nucleation mechanism of δ phase in Inconel625 deposited metal by means of SEM and TEM. Meanwhile, coarsening inherent law of δ phase during post-weld heat treatment (PWHT) at 850 ℃ for 2, 4 and 8 h respectively was revealed. The results indicate that a large number of needle-like δ phase precipitates in Inconel625 deposited metal after PWHT at 850 ℃. These δ phases appear a grid-like distribution in γ-matrix, and there are some poor γ'' phase regions appearing near δ phase. Formation process of δ phase is a solid phase transformation process which is like bainite transformation in steels. Crystal nucleus of δ phase form in the close-packed plane of γ'' phase by shear mode, and coarsening behavior

of δ phase is a diffusion-controlled growth process. When PWHT holding time is shorter, actual average size of δ phase is in line with LSW theory. With PWHT holding time extending, its actual average size deviates from the predicted value of classical LSW theory, because of the high-density and non-directional precipitation characteristics of δ phase.

KEY WORDS　Inconel625 deposited metal, post-weld heat treatment, δ phase, nucleation, coarsening

Inconel625 合金是一种加入 Mo, Nb, Ti, Si, Fe, Al 等元素形成弥散γ'相 [Ni_3(Al, Ti, Nb)] 或亚稳定γ''相（Ni_3Nb）增强的镍、鉻基固溶体 [1-4]. 由于该合金在中、高温（600—900 ℃）环境中工作时仍具有较高的力学性能和良好的耐蚀性及抗氧化性，被广泛应用于航天航空、燃气轮机和核电设备的热端部件及一些其它特殊工业领域，例如复合材料模具和低温液体处理 [5-8]. 因此, Inconel625 焊丝不但被用于焊接镍基合金本身，而且常用于低合金高强钢或不锈钢等金属材料的连接，可以显著提高焊件的高温力学性能和耐蚀性能 [9,10]. 然而，当焊件在中、高温环境中长期工作时，焊缝组织中金属间化合物 δ 相（Ni_3Nb）的析出，使焊缝的疲劳强度、蠕变强度等一系列力学性能迅速下降，进而导致焊接结构的失效 [11-13]. 因此，控制镍基合金焊缝组织中 δ 相的析出就显得极为必要.

目前，针对 δ 相的研究已经取得一定的进展. Sundararaman 等人[14] 将 Inconel625 合金在 750 ℃下保温 100 h 后，发现其组织中有少量的 δ 相析出，而在 700 ℃下进行类似的热处理时，则没有观察到 δ 相的析出. 当时效温度升高到 800 ℃时，该合金组织中析出了大量的 δ 相. Huang 和 Langdon [15] 及 Zhang 等 [16] 研究发现，Inconel 718 合金在等温压缩变形过程中，其组织中的平板状 δ 相会发生溶解和断裂，结果导致平板状 δ 相发生球化，并转变成球状 δ 相颗粒. δ 相一直被认为是镍基高温合金中的一种有害相，但近期研究 [17,18] 发现, δ 相可以有效的阻止晶界滑移，并可以控制晶粒尺寸.

本课题组研究发现，与一般供货状态 Inconel625 合金的组织结构不同，焊态 Inconel625 熔敷金属的显微组织由大小不均匀的柱状 Ni-Cr 奥氏体和少量的块状 *M*C 型碳化物(*M* 为 Nb 和 Ti)、颗粒状 Laves 相及弥散分布的γ'相组成. 将焊态 Inconel625 熔敷金属在 850 ℃进行焊后热处理（PWHT）时，其微观组织中析出了大量的γ''相和 δ 相. 当熔敷金属中含有大量的 δ 相时，其疲劳强度、蠕变强度及韧性将明显下降，这和文献[11]—[13]的研究结果一致. 然而，已有的报道中并未对熔敷金属中 δ 相的形成机理及其粗化规律进行系统、深入的研究.

在之前研究的基础上，本工作借助 SEM 和 TEM，进一步研究了 Inconel625 熔敷金属中 δ 相的形态、结构及其分布特点，并对其形成机理进行了深入探讨. 同时，揭示了在 850 ℃不同 PWHT 保温时间后 δ 相粗化的内在规律.

1　实验方法

利用钨极氩弧焊（GTAW）的方法将 Inconel625 焊丝堆焊在 Q235B 钢板上. 熔敷金属的化学成分（质量分数，%）为：C 0.01, Mn 0.09, Si 0.08, Cr 22.66, Mo 8.71, Nb 3.53, Fe 0.32, Cu 0.01, Al 0.14, Ti 0.21, Ni 余量. 焊接时采用的工艺参数为：焊接电流(110±5) A，焊接电压(13±0.5) V，焊接速度(25±1) mm/min，层间温度(100±5) ℃，焊丝直径 2.5 mm. 焊接完成后，沿焊接方向将熔敷金属等分为 4 组（图 1），第 I 组用于焊态组织观察，第 II, III, IV 组分别用于在 850 ℃保温 2, 4 和 8 h 的 PWHT. 切取焊态及 PWHT 后的熔敷金属试样，经过镶嵌、磨制、抛光和腐蚀制成相应的金相试样. 借助 JEOL JSM-6360LV 型 SEM 观察熔敷金属的微观组织结构，并采用 PHILIPS CM200 型 TEM 对熔敷金属中的析出相进行结构观察及选区电子衍射分析.

*天津市自然科学基金项目 11JCYBJC06000 和天津市科技支撑重点项目 11ZCGYSF00100 资助

收到初稿日期: 200*—**—**, 收到修改稿日期: 200*—**—**

作者简介: 邸新杰, 男, 1973 年生, 副教授, 博士

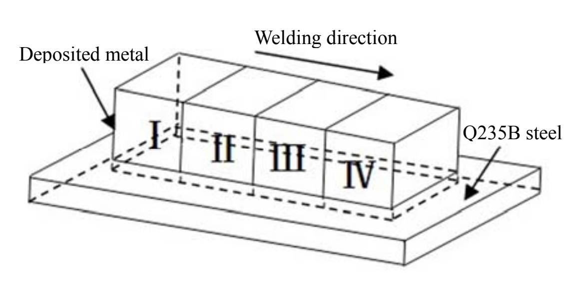


图 1　堆焊试件示意图

Fig.1　Schematic diagram of overlay welding sample

2　实验结果及分析

2.1　熔敷金属中的δ相

图2为焊态及PWHT后Inconel625熔敷金属微观组织的SEM像. 由图2可见, 焊态Inconel625熔敷金属中只有少量的*M*C型碳化物和Laves相析出. 而经850 ℃PWHT的熔敷金属中, 除*M*C型碳化物和Laves相外, 还析出了大量的针条状二次相, 该析出相呈网格状分布在熔敷金属组织的晶粒内部. 在TEM下对其进一步观察, 结果如图3所示. 由图3a可见, 熔敷金属中的针条状二次相主要有3个不同的取向, 且其附近出现了贫γ''相区域. 放大后观察可知, 该析出相的精细亚结构主要为层错(图3b). 图3c为图3b中针条状二次相的选区电子衍射谱图. 对其衍射斑点进行标定可知, 该析出相是具有斜方晶体结构的δ相, 其晶格常数分别为a=0.51 nm, b=0.43 nm, c=0.46 nm. 此外, 由图3c还可以判断出δ相和基体γ相之间存在以下的位向关系: $(110)_\delta//(220)_\gamma$; $[1\bar{1}1]_\delta//[004]_\gamma$, 即δ相和基体$\gamma$相共格. 能谱分析结果（图3d）显示, δ相中富含Ni和Nb, 且Ni:Nb≈3:1, 因此和γ''相一样, δ相的化学式可以表示为Ni_3Nb.

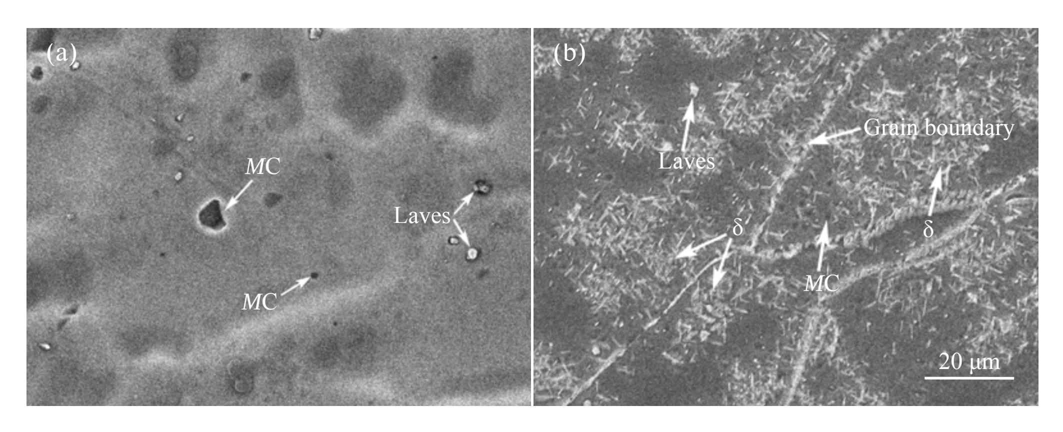


图 2　Inconel625熔敷金属组织的SEM像

Fig.2　SEM images of Inconel625 deposited metal　(a) as-welded　(b) after post-weld heat treatment at 850 ℃ for 4 h

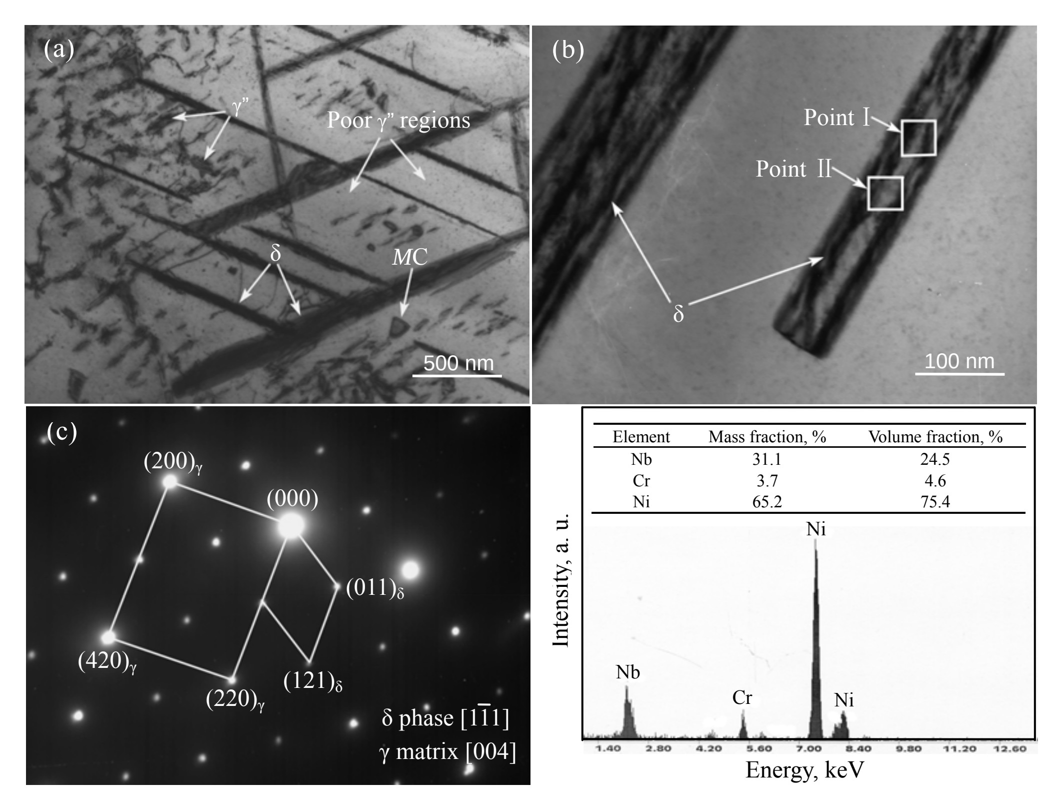


图 3　Inconel625 熔敷金属中 δ 相的 TEM 像、选区电子衍射谱及能谱图

Fig.3　TEM images and corresponding SAED patterns and EDS of δ phase in Inconel625 deposited metal

(a) low magnified TEM image　(b) high magnified TEM image

(c) SAED of point Ⅰ shown in Fig.3b　(d) EDS of point Ⅱ shown in Fig.3b

2.2　δ 相的形核

对 δ 相的形成过程进行深入分析, 结果如图 4 所示. 由图可见, 在 PWHT 过程中, 随着热处理温度的升高, 合金元素的扩散速度及其在基体中的溶解度都不断增加, 导致熔敷金属中的 Laves 相不断溶解, 同时释放出了大量的 Nb 原子. 而γ''相的析出温度范围是 678—936 ℃ [6], 因此首先在熔敷金属中析出了大量的γ''相. 随着热处理过程的进行, 熔敷金属中的γ''相与基体γ相失去共格, 并从基体中析出. 因此, 在γ''/γ界面处产生了较大的晶格畸变, 导致在γ''相的密排面上出现错排, 从而产生层错（图 4a）. 熔敷金属中γ''相密排面原子层的堆垛顺序为: ······A1B1C1 A2B2C2 A1B1C1······, 当有一条不完全位错滑过 B2 面时, 产生新的原子堆垛顺序: ······A1B1C1 A2C1A2C2 A1B1C1······, 形成的新的层错为 3 个连续的 CACA 堆垛型结构, 这正好是δ相的晶体结构特征 [19,20], 即δ相在γ''相密排面的层错上通过切变的方式形核（图 4b）.

完成形核的 δ 相沿着阻力最小的方向（γ''相的 3 个不同的密排方向）不断长大, 这使得长大后的 δ 相有且仅有 3 个不同的取向. 在 δ 相生长的过程中将与其它γ''相相交, 从而使得γ''相中产生新的层错. δ 相会在这些新产生的层错处进一步形核使得熔敷金属中 δ 相的含量不断增加（图 4c）. 图 4d 为图 4c 中 δ 相的选区电子衍射谱图. 对其衍射斑点进行标定可知, δ 相和γ''相之间存在以下的位向关系: $(020)_{\delta}//(010)_{\gamma''}$; $[20\bar{4}]_{\delta}//[003]_{\gamma''}$

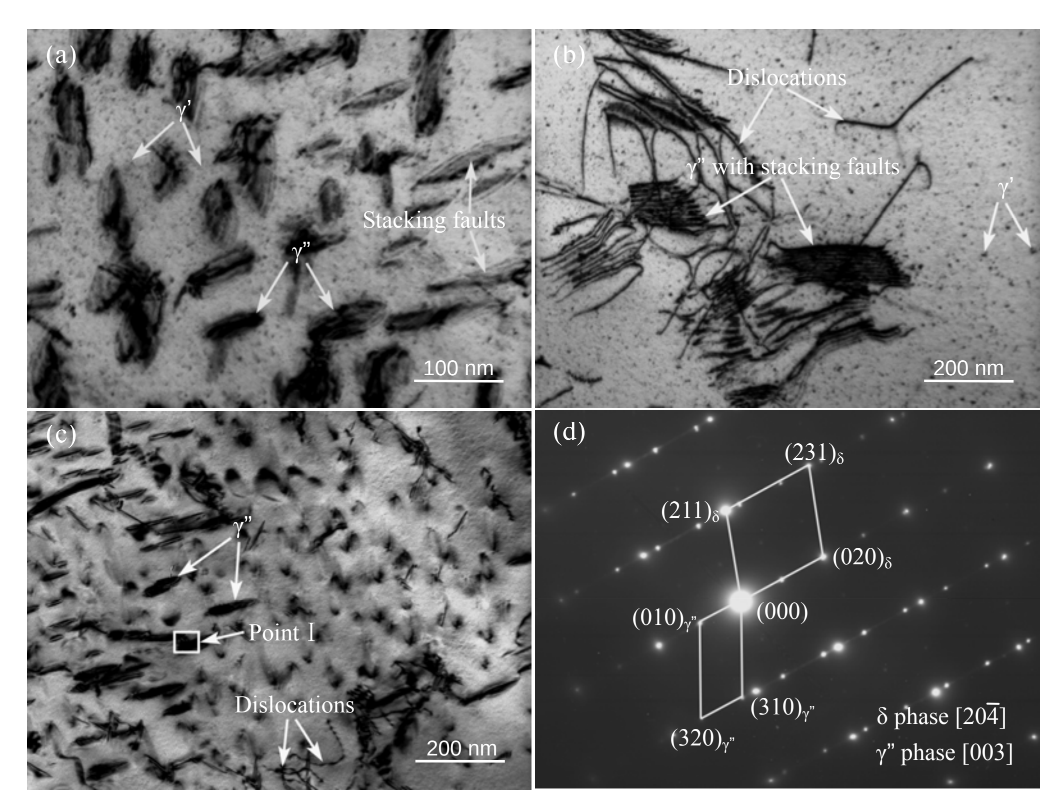


图 4　Inconel625 熔敷金属中 δ 相的形成过程及其电子衍射普

Fig.4　Formation process of δ phase in Inconel625 deposited metal and its SAED patterns
(a) γ'' phase with stacking faults　(b) dislocations slide over stacking faults in γ'' phase
(c) δ phase　(d) SAED of Point Ⅰ shown in Fig.4c

2.3　δ 相的粗化

图 5 为 Inconel625 熔敷金属在 850 ℃分别保温 2, 4 和 8 h 后其组织中 δ 相的 TEM 像. 由图 5 可以看出, 随着保温时间的延长, 熔敷金属中 δ 相的平均尺寸不断增大, 其含量也不断增加. 表 1 为实验中测得的熔敷金属中 δ 相的平均尺寸（平均长度 $\bar{l}$ 和平均宽度 $\overline{w}$ ）, 对其分析可知, δ 相的平均长度 $\bar{l}$ 和平均宽度 $\overline{w}$ 都与 $t^{1/3}$ 成线性关系（图 6）, 符合 LSW 理论 [21,22], 即:

$$\bar{d}^3 - \bar{d}_0^3 = kt \qquad (1)$$

式中, $\bar{d}^3$ 为时效后析出相颗粒的平均直径, nm; $\bar{d}_0$ 为 $t=t_0$ 时析出相颗粒的平均直径, nm; k 为析出相的长大速率, nm^3/h; t 为保温时间, h.

将表 1 中的实验数据代入式（1）, 得到 δ 相平均长度 $\bar{l}$ 和平均宽度 $\overline{w}$ 的长大速率分别为 1.06×10^9 nm^3/h 和 2.04×10^5 nm^3/h, 其长度方向的长大比宽度方向更为显著. 由图 6 还可以看出, 在热处理保温时间为 8h 时, 实际 δ 相的平均长度 $\bar{l}$ 的值比计算值略小, 而其实际平均宽度 $\overline{w}$ 的值比计算值略大.

表 1 不同保温时间下 δ 相的平均尺寸

Table 1　The average size of δ phase at different hold time

Hold time, h	$\bar{l}$, nm	$\overline{w}$, nm
2	913	57
4	1423	84
8	1894	136

图 7 为 δ 相平均长度 $\bar{l}$ 与平均宽度 $\overline{w}$ 的比值 K 随 PWHT 保温时间的变化规律. 由图 7 可见, 随着保温时间的延长, K 值不断增大但其增大速度不断降低. 研究 [23,24] 表明, 与基体 γ 相共格析出的 δ 相的最终形状不仅取决于最小界面能判据, 还要满足最小弹性能准则, 即:

$$K = \frac{\gamma_L}{\gamma_W} + \frac{\pi A t}{12\gamma_W} \qquad (2)$$

式中, γ_L 和 γ_W 分别为 δ 相纵向和横向与基体 γ 相之间的界面能, KJ/mol; A 是与错配度有关的参量. 由式（2）可知, 当 δ 相尺寸很小, 即 A→0 时, K 值趋向于纵向和横向两界面能之比; 随着 δ 相的长

大, 其弹性应变能不断增加, 当 δ 相粗化长大到一定程度时, K 值大小主要取决于 δ 相的弹性应变能, 从而导致 K 值不断增大; 当 δ 相与基体 γ 相之间失去共格后, K 值的增大速度降低. 这与图 7 所示的实际测得的 K 值随保温时间增加快速增大而后趋于平缓的变化规律相一致.

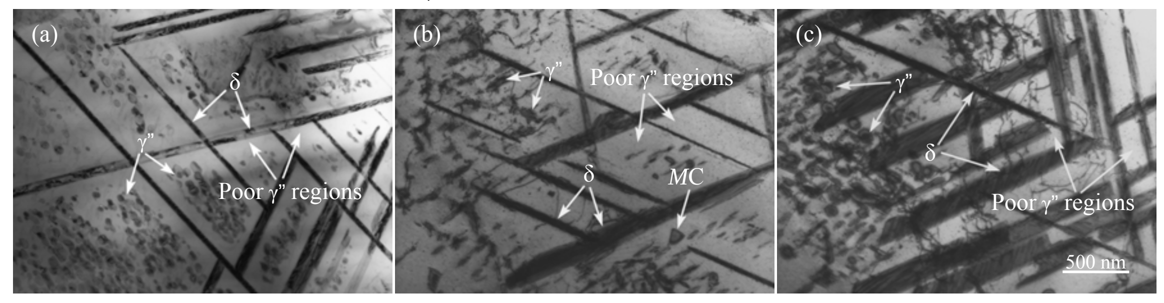


图 5 Inconel625 熔敷金属在 850 ℃保温不同时间后 δ 相的 TEM 像

Fig.5 TEM images of δ phase in Inconel625 deposited metal after post-weld heat treatment at 850 ℃ for different holding times

(a) 2h (b) 4h (c) 8h

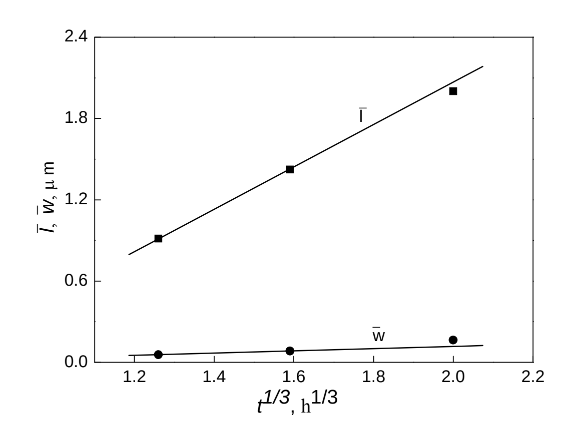


图 6 在 850 ℃下 δ 相的平均尺寸与热处理保温时间的关系

Fig.6 Relationship between average sizes of δ phase and the cube root of post-weld heat treatment holding times at 850 ℃

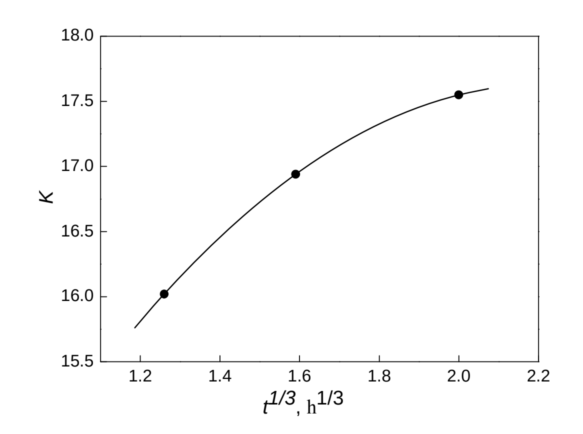


图 7 在 850 ℃下焊后热处理保温时间对 δ 相 K 值的影响

Fig.7 Effect of post-weld heat treatment holding times on K value of δ phase at 850 ℃

3 分析讨论

由以上分析可知, Inconel625 熔敷金属中 δ 相的析出是一个固态相变的过程. δ 相在 γ'' 相密排面的层错上的形核是通过切变的方式进行的, 同时在 δ 相的长大过程中伴随着 Nb 原子的扩散 [6,20], 因此 δ 相是 γ'' 相通过类贝氏体转变方式形成的. 由于 δ 相是在 γ'' 相密排面的层错上形核的, 且 δ 相晶核的长大也将沿着阻力最小的方向（γ'' 相的密排方向）进行, 因此长大后的 δ 相有且只有 3 个不同的取向, 其周围出现了贫 γ'' 相区域（图 3a 和图 5）.

随着保温时间的延长, 熔敷金属中的 δ 相不断长大, 当不同取向的 δ 相相互连接时, δ 相的长大受到抑制, 随着 δ 相尺寸的增大和含量的增加这种抑制效果更加显著, 使得实际 δ 相颗粒的平均尺寸偏离了经典 LSW 理论的预测值. 此外, Burke 和 Miller [25] 研究发现 δ 相与基体 γ 相的高错配度产生的较大应变能增加了 δ 相偏聚长大的驱动力, 而且 δ 相的高密度析出特征也增加了 δ 相之间的偏聚长大的可能性. 显然, 这种偏聚长大也是导致实际 δ 相颗粒的平均尺寸与经典 LSW 理论的预测值不一致的原因之一.

4 结论

（1）经 850 ℃ PWHT 的熔敷金属中析出了大量的针条状 δ 相, 这些不同取向的 δ 相呈网格状分布在基体 γ 相中, 且其附近出现了贫 γ'' 相区域.

（2）δ 相的形成是一个类贝氏体转变的固态相变过程. δ 相在 γ'' 相密排面的层错上通过切变方式形核, 且晶核沿着 γ'' 相的密排方向不断长大.

（3）δ 相的粗化行为是扩散控制的生长过程. 保温时间较短时, δ 相的平均尺寸符合 LSW 理论, 随着保温时间的延长, δ 相的高密度、不同向析出特征使得其实际尺寸偏离了 LSW 理论的预测值.

参考文献

[1] Special Metals Corporation Products, INCONEL® alloy 625, www.specialmetals.com/products

[2] Murr L E, Martinez E, Gaytan S M. *Metall Mater Trans,* 2011; A42: 3491

[3] Xu Y L, Ran Q X, Li J, Peng J C, Xiao X S, Cao X L, Jia G Q. *Mater Sci Eng,* 2013; A569: 27

[4] Paul C P, Ganesh P, Mishra S K, Bhargava P, Negi J, Nath A K. *Opt Laser Technol,* 2007; 39: 800

[5] Evans N D, Maziase P J, Shingledecker J P, Yamamoto Y. *Mater Sci Eng,* 2008; A498: 412

[6] Dupont J N, Lippold J C, Kiser S D. *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-base Alloys*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009: 47

[7] Shankar V, Bhanu Sankara Rao K, Mannan S L, *J Nucl Mater,* 2001; 288: 222

[8] Smith GD, Tillack D J, Patel S J. In: Loria E A ed., *Superalloys718, 625, 706 and Various Derivatives,* Warrendale PA: The Minerals Metals & Materials Society, 2001: 35

[9] Janaki Ram D J, Venugopal Reddy A, Prasad Rao K, Madhusudhan Reddy G. *J Mater Proc Technol,* 2005; 167: 73

[10] Shoemaker L E. In: Loria E A ed., *Superalloys718, 625, 706 and Various Derivatives,* Warrendale PA: The Minerals Metals & Materials Society, 2005: 409

[11] Cortial F, Corrieu J M, Vernot-Loier C. *Metall Mater Trans,* 1995; A26: 1273

[12] Mathew M D, Bhanu Sankara Rao K, Mannan S L. *Mater Sci Eng,* 2004; A372: 327

[13] Mathew M D, Parameswaran P, Bhanu Sankara Rao K. *Mater Charact,* 2008; 59: 508

[14] Sundararaman M, Mukhopadhyay P, Banerjee S. *Metal Trans,* 1988; A19: 453

[15] Huang Y, Langdon T G. *J Mater Sci,* 2007; 42: 421

[16] Zhang H Y, Zhang S H, Cheng M, Li Z X. *Mater Charact,* 2010; 61: 49

[17] Yeh A C, Lu K W, Kuo C M, Bor H Y, Wei C N. *Mater Sci Eng,* 2011; A530: 525

[18] Kuo C M, Yang Y T, Bor H Y, Wei C N, Tai C C. *Mater Sci Eng,* 2009; A510-511: 289

[19] Dong J X, Xie X S, Wang M. *Ordnance Mater Sci Eng,* 1993; 16: 51

[20] Xie X S, Dong J X, Fu S H, Zhang M C. *Acta Metall Sin,* 2010; 46: 1289

[21] Footner P K, Richards B P. *J Mater Sci*, 1982; 17: 2141

[22] Smokingermain R E, translated by Zhang R J. *Modern Physical Metallurgy*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1980: 176
(Smokingermain R E 著, 张人洁译. 现代物理冶金学. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 176)

[23] Cahn J W. *Acta Metall*, 1966; 14: 83

[24] Orian R A. *Acta Metall*, 1964; 12: 1399

[25] Burke M G, Miller M K. *Precipitationin Alloy718.* Pennsylvania: TMS, 1991: 3377